

DOCKET NO.: 213233US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

#8

IN RE APPLICATION OF: WAKABAYASHI Hidehiko et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/02179

INTERNATIONAL FILING DATE: April 4, 2000

FOR: FLAVOR PRECURSOR COMPOSITION AND METHOD FOR RELEASING THE FLAVOR COMPONENT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

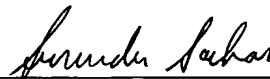
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-111728	20 April 1999
Japan	11-111725	20 April 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/02179. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



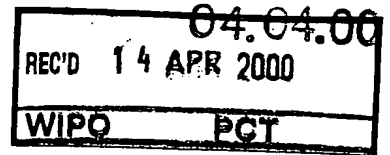
22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

B-602 PCT  
PCT/JP00/02179  
DF4335

4 JP00/02179  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 4月20日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第111725号

出願人  
Applicant(s):

味の素株式会社

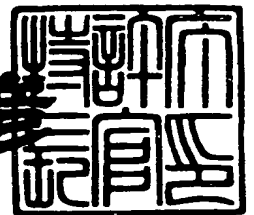
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3000006

【書類名】 特許願

【整理番号】 MA43769

【提出日】 平成11年 4月20日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食  
品総合研究所内

【氏名】 若林 秀彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食  
品総合研究所内

【氏名】 川口 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食  
品総合研究所内

【氏名】 石黒 恭佑

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食  
品総合研究所内

【氏名】 上田 要一

【特許出願人】

【識別番号】 000000066

【氏名又は名称】 味の素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064687

【弁理士】

【氏名又は名称】 霜越 正夫

【電話番号】 03-5205-2384

【選任した代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049401

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9607453

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規スルフィド化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式で表される有機化合物であって、 $R^1H$  が不揮発性の化合物でありかつ  $R^2H$  が分子内にフラン環構造を有する揮発性化合物であることを特徴とする新規スルフィド化合物。

【化 1】



ただし、上記一般式において、 $n$  は 1 ～ 3 の整数を表し、 $R^1H$  は官能基  $R^1$  に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表し、そして  $R^2H$  は官能基  $R^2$  に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表す。

【請求項 2】  $R^1$  が  $RSH$  がシステイン、ホモシステイン、グルタチオンまたは  $\gamma$ -グルタミルシステインを表す場合の  $R$  と同一であることを特徴とする請求項 1 記載の新規スルフィド化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、香粧品、食品などの分野において製品の香りを長期間潜在的に保持し、また必要となときに必要なだけの香りを発現させる技術において有効な香気前駆体となることのできる新規スルフィド化合物に関する。

【0002】

【従来技術】

香りの保持または発現をコントロールする技術については多くの検討がなされていて（「最新食品フレーバー技術」1988年工業技術会発行）、例えば、マイクロカプセル化、マトリックスへの封じ込め、シクロデキストリンなどによる包接、配糖体などの揮発性香気成分前駆体への酵素の作用、等が知られている。

【0003】

しかしながら、物理的な保持方法においては発現量を思いどおりに制御するの

は難しい、また配糖体を利用する方法においては対象化合物がテルペンアルコール類に限られ、かつ酵素を用いるために加熱した系では使用酵素が失活する等の問題点がある。

【 0 0 0 4 】

一方、メルカプト基を有する化合物は一般的に香りの閾値が低く、香粧品、食品などにおいても香気特性上重要な働きをしている場合が多い。中でもフラン誘導体のメルカプト化合物は、コーヒーや畜肉を始めとした食品香気への寄与が大きい。しかしながら、これらのメルカプト化合物は閾値が低いためにその香りの発現量を適正な範囲に保つのが困難で、しかも長期間一定範囲の濃度に保つことは難しく、その香りの有効な保持または発現方法の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

前項記載の従来技術の背景下に、本発明は、香粧品、食品などの分野において使用することのできる、香りを有効に保持し、また発現することのできる優れた（香気前駆体）物質を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、メルカプト基を有するフラン誘導体の揮発性香気化合物、例えば、FMT (2-Furylmethanthiol)、MFT (2-Methyl-3-furanthiol) など、のメルカプト基に不揮発性化合物を化学的に結合することで上記揮発性香気化合物を不揮発性化して長期安定に保つことが可能になること、また、このようにして不揮発性化せしめた香気化合物は、必要時にはそれに含まれるC-S結合またはS-S結合を還元的あるいは熱的に開裂させることによって香気成分（元の揮発性香気化合物）を放出させることが可能であること、さらにまた、開裂条件を調整することにより香気成分の発現量を制御することが可能となることを見出した。

【 0 0 0 7 】

換言すれば、揮発性の香気成分化合物を本発明の化合物の形態に変換することによって香気成分が不揮発性となり、長期間安定に保持されること、そして必要

なときに両成分化合物間の結合を容易に切断して香気成分を遊離、発現させることができること、また、条件を変えることによって発現香気成分量を制御し、長期間にわたって安定的に香気を発現させることが可能であることを見出し、このような知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、下記一般式で表される有機化合物であって、 $R^1H$ が不揮発性の化合物でありかつ $R^2H$ が分子内にフラン環構造を有する揮発性化合物であることを特徴とする香気前駆体となることのできる新規スルフィド化合物に関する。

【0009】

【化2】



【0010】

但し、上記一般式において、 $n$ は1～3の整数を表し、 $R^1H$ は官能基 $R^1$ に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表し、そして $R^2H$ は官能基 $R^2$ に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表すに関する。

【0011】

因みに、不揮発性化せしめた揮発性香気化合物の構造を有する本発明のスルフィドは、新規化合物であって、モノスルフィド( $n=1$ )、ジスルフィド( $n=2$ )およびトリスルフィド( $n=3$ )を含む。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明に従い不揮発性化されるべき揮発性香気化合物(香気成分)は、分子内にフラン環構造とメルカプト基を有する揮発性化合物(香気性フラン類)である。このような化合物としては、例えば、先に言及したFMTおよびMFTを挙げることができる。



## 【0014】

香気性フラン類を、これと反応して不揮発性化せしむべき不揮発性化合物としては、例えばアラニンなどのアミノ酸類を挙げることができる。この場合、これらの化合物は香気成分化合物とはC-S結合（スルフィド結合）を介して結合する。

## 【0015】

不揮発性化合物の他の例は、メルカプト基を有する不揮発性化合物である。このような化合物としては、例えば、システイン、ホモシステイン、グルタチオン、 $\gamma$ -グルタミルシステインなどの含硫アミノ酸およびペプチド類を挙げることができる。この場合、これらの化合物は香気成分化合物とはS-S結合（ジスルフィド結合）を介して結合する。

## 【0016】

不揮発性化合物の更なる他の例は、ジスルフィド結合を有するアミノ酸およびペプチド類である。このような化合物としては、例えば、シスチンなどを挙げることができる。この場合、これらの化合物は香気成分化合物とはS-S-S結合（トリスルフィド結合）を介して結合する。

## 【0017】

このような様々な本発明のスルフィド化合物は、具体的には、次のようにして合成することができる。

## 【0018】

まず、モノスルフィド化合物は、不揮発性化合物のハロゲン化物と揮発性のチオール化合物をアルカリ/メタノール中で反応させることにより得ることができる。

## 【0019】

次に、ジスルフィド化合物は、不揮発性のチオール化合物と揮発性のチオール化合物を酸素存在下、アルカリ溶液中で酸化的に結合させることにより得ることができる。または不揮発性のジスルフィド化合物と揮発性のチオール化合物をアルカリ溶液中で反応させることによっても得ることができる。

## 【0020】

そして、トリスルフィド化合物は、前記ジスルフィド化合物を  $\text{CuCl}_2$  存在下不均化させることにより得ることができる。

【0021】

次に、本発明のスルフィド化合物の使用方法を説明する。ポイントは、本発明の化合物を構成する揮発性香気成分化合物とこれの不揮発性化合物との結合を、先に言及したように、還元的にあるいは熱的に切断することである。具体的には、還元的切断は、例えば電気還元装置を使用して行うことができる。熱的切断は、例えば、本発明の化合物を加えた香粧品や食品を単に加熱することで行うことができる。

【0022】

また、条件を変えることによる発現香気成分量の制御は、例えば、次のようにして行うことができる。すなわち、電氣的還元においては、電流量や通電時間、熱的切断においては加熱温度や加熱時間を変化させることにより制御可能である。

【0023】

最後に、本発明の新規スルフィド化合物の流通について説明する。これは、そのまま香気前駆体化合物として、またはこれを有効成分として含有する香気前駆体組成物として流通にしておくことができる。

【0024】

流通における形態には、特別の制限はなく、単味でまたは適宜の賦形剤とともに、粉末、顆粒、液体、ペーストなど適宜の形態とすることができる。

【0025】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0026】

実施例 1 (Cys-MFT の合成)

シスチン 100 mg を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml に溶解した。この溶液に MFT (2-Methyl-3-furanthiol) 40 mg を含むメタノール溶液 10 ml を加えて、窒素雰囲気下、室温で 5 日間攪拌して反応させた。

## 【0027】

反応後、溶液をpH7に中和し、エーテル50mlで2回（合計100ml）洗浄を行った後、水層をロータリーエバポレーターにより乾固するまで濃縮した。得られた濃縮物を蒸留水10mlに溶解し、固相抽出カラム（ボンドエルトC18充填量5.0g、バリアン社製）を通して目的化合物を吸着させた。固相抽出カラムを20mlの蒸留水で2回（合計40ml）洗浄した後、メタノール20mlにより吸着成分を溶出させた。得られたメタノール溶液を液体窒素により直ちに凍結し、真空乾燥することによりCys-MFT (Cysteine 2-methyl-3-furanthiol disulfide)の白色粉末10.3mgが得られた。

## 【0028】

## 実施例2（Cys-FMTの合成）

MFTの代わりにFMT (2-Furylmethanthiol)40mgを用いたことを除いては実施例1におけると同様に反応させ、精製を行った結果、Cys-FMT (2-Furylmethanthiol)の白色粉末12.5mgが得られた。

## 【0029】

## 実施例3（GSH-MFTの合成）

シスチンの代わりに酸化型グルタチオン300mgを用いたことを除いては実施例1におけると同様に反応させ、精製を行った結果、GSH-MFT (2-Methyl-3-furanthiol)の白色粉末18.9gが得られた。

## 【0030】

## 実施例4（コンソメスープへの使用（1））

市販の固形ビーフコンソメスープにCys-MFTを喫食事濃度が4ppmとなるように添加したものを熱湯に溶解し、コンソメスープを調製して開放系で70℃に保温し、無添加のものと比較した。添加品（本発明）は、無添加品（対照）に比べ明らかにビーフブロス様の香りが強かった。

## 【0031】

また、同様にMFTのみを0.2ppm添加したものの（対照）は、添加直後はCys-MFT添加品よりも香りが強く感じられたが、時間と共に香りは急激に弱くなり、10分後にはCys-MFT添加品（本発明）よりも香りが弱くなっ

た。

【0032】

実施例 5 (インスタントコーヒーへの使用)

市販のインスタントコーヒー (凍結乾燥品) に C y s - F M T を喫飲時濃度が 1 p p m となるように添加し、熱湯を注いだ後に開放系で 70℃ に保温し、無添加のものと比較した。添加品 (本発明) は、無添加品 (対照) に比べて明らかに入れ立てのコーヒー様の香りが強まった。

【0033】

また、同様に、F M T のみを 0.05 p p m 添加したもの (対照) は、添加直後は C y s - F M T 添加品 (本発明) よりも香りが強く感じられるが、時間とともに香りは急激に弱くなり、10 分後には C y s - F M T 添加品よりも香りが弱くなった。

【0034】

実施例 6 (コンソメスープへの使用 (2))

市販の固形ビーフコンソメに G S H - M F T を喫食時濃度が 8 p p m となるように添加したものを熱湯に溶解し、コンソメスープを調製して開放系で 70℃ に保温し、無添加のものと比較した。添加品 (本発明) は、無添加品 (対照) に比べて明らかにビーフブロス様の香りが強かった。

【0035】

また、同様に M F T のみを 0.2 p p m 添加したもの (対照) は、添加直後は G S H - M F T 添加品 (本発明) よりも香りが強く感じられたが、時間とともに香りは急激に弱くなり、10 分後には G S H - M F T 添加品より香りが弱くなった。

【0036】

実施例 7 (電気還元装置による香気成分の発現)

C y s - F M T の 0.1% 水溶液を図 1 に例示されるような電気還元装置に入れ、定電流電源装置を接続した。本装置に 2 m A の電流を通電することにより C y s - F M T が電氣的に還元されて F M T が発生し、コーヒー様の香りが感じられた。また、通電を止めることにより F M T の発生が止まり、香気成分の発生量

を制御することが可能であった。

【 0 0 3 7 】

因みに、このような方法による香気成分の発現は、例えば、店舗やオフィス、家庭におけるフレグランス製品などで利用することができる。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

本発明の新規スルフィド化合物によれば、香粧品、食品などの分野において製品の香りを長期間潜在的に保持し、また必要なときに必要なだけの香りを発現させることが容易となる。

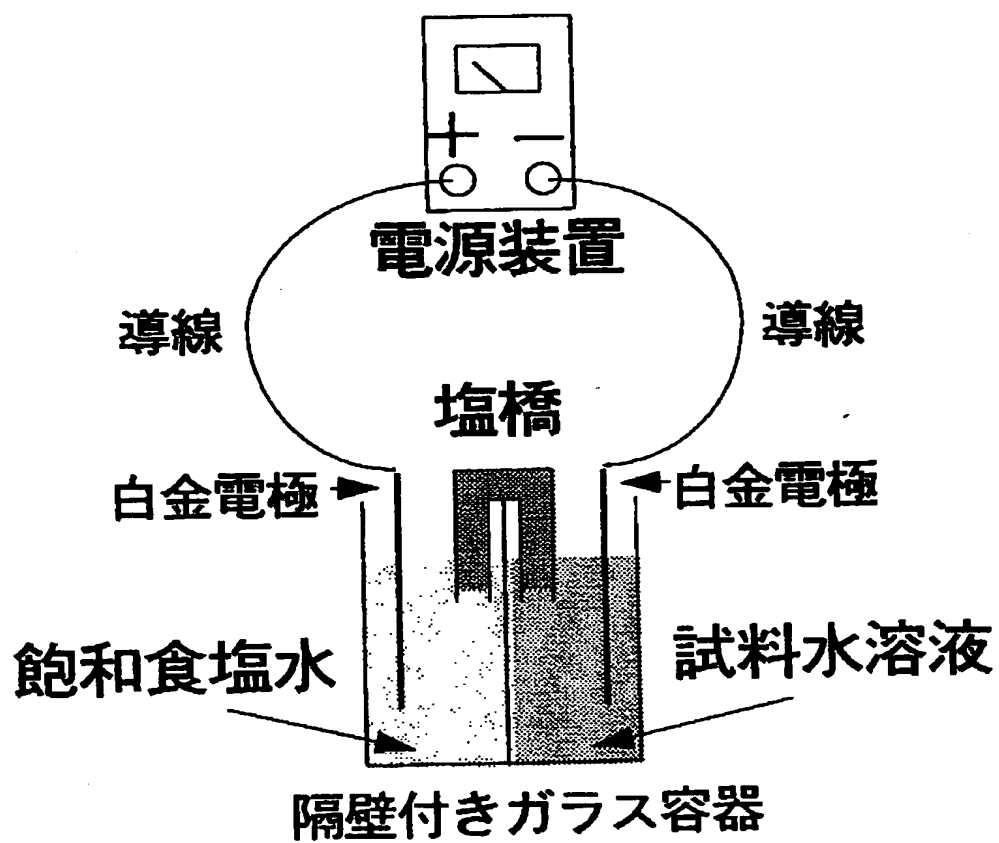
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の化合物より香気成分を放出せしめるのに使用することのできる電氣的還元装置を概念的に例示する。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 香粧品、食品などの分野において使用することのできる、香りを有効に保持し、また発現することのできる優れた（香気前駆体）物質を提供すること。

【解決手段】 下記一般式で表される有機化合物であって、 $R^1H$ が不揮発性の化合物でありかつ $R^2H$ が分子内にフラン環構造を有する揮発性化合物であることを特徴とする新規スルフィド化合物。

【化1】



ただし、上記一般式において、 $n$ は1～3の整数を表し、 $R^1H$ は官能基 $R^1$ に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表し、そして $R^2H$ は官能基 $R^2$ に水素原子が結合した構造を有する有機化合物を表す。

【選択図】 なし

特平 11-111725

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000066]

1. 変更年月日

1991年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋1丁目15番1号

氏 名

味の素株式会社